

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-278423

(43)Date of publication of application : 28.10.1997

(51)Int.Cl.

C01B 17/22

(21)Application number : 08-094397

(71)Applicant : FURUKAWA CO LTD

(22)Date of filing : 16.04.1996

(72)Inventor : YAMAMOTO KAZUTOMI
IKEDA NOBUHIKO

(54) PRODUCTION OF LITHIUM SULFIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To synthesize a high purity lithium sulfide near to stoichiometric ratio with excellent workability.

SOLUTION: At the time of synthesizing lithium sulfide by the reaction of lithium hydroxide with a sulfur vapor containing hydrogen sulfide or hydrogen, the particle diameter of lithium hydroxide is controlled to 0.1-1.5mm and the heating temp. of the reaction is controlled to $\geq 130^{\circ}\text{C}$ to $\leq 445^{\circ}\text{C}$, which is below the m.p. of lithium hydroxide. As a result, lithium sulfide is produced in a powdery state to improve the workability and the high purity lithium sulfide is obtained by preventing the erosion of a reactor due to lithium hydroxide and lithium sulfide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.01.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-278423

(43) 公開日 平成9年(1997)10月28日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 1 B 17/22

C 0 1 B 17/22

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-94397

(22) 出願日 平成8年(1996)4月16日

(71) 出願人 000165974

古河機械金属株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 山本 一富

東京都日野市旭が丘3-3-33 古河機械

金属株式会社日野研究所内

(72) 発明者 池田 信彦

東京都日野市旭が丘3-3-33 古河機械

金属株式会社日野研究所内

(74) 代理人 弁理士 森 哲也 (外2名)

(54) 【発明の名称】 硫化リチウムの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高純度で化学量論比に近い硫化リチウムを作業性よく合成する。

【解決手段】 水酸化リチウムと、硫化水素や水素を含む硫黄蒸気との反応によって硫化リチウムを合成するとき、水酸化リチウムの粒子の直径を0.1mmから1.5mmの粉体とし、反応時の加熱温度を水酸化リチウムの融点以下である130°C以上、445°C以下とすることにより、硫化リチウムを粉状で生成させて作業性を改善し、かつ合成中の水酸化リチウムと硫化リチウムによる反応容器への侵食を防止して高純度の硫化リチウムを得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水酸化リチウムとガス状硫黄源との反応によって硫化リチウムを合成する硫化リチウムの製造方法であって、水酸化リチウムを粒子の直径が0.1mmから1.5mmの粉体とし、反応時の加熱温度を130℃以上、445℃以下とすることを特徴とする硫化リチウムの製造方法。

【請求項2】 ガス状硫黄源が硫化水素、あるいは水素を含む硫黄蒸気であることを特徴とする請求項1記載の硫化リチウムの製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、電池用の固体電解質、潤滑剤や他の化学薬品用の中間原料として有用な硫化リチウムの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 硫化リチウムは、その潮解性のため天然鉱産物としては産出しない。硫化リチウムの従来の製造方法としては、次のようなものが知られている。

【0003】 (1) 不活性ガス雰囲気あるいは真空下で硫酸リチウムを蔗糖、澱粉などの有機物で加熱還元する。

(2) 不活性ガス雰囲気あるいは真空下で硫酸リチウムをカーボンブラックや黒鉛粉末で加熱還元する。

【0004】 (3) 硫化水素リチウムエタノール化物を水素気流中で加熱分解する。

(4) 金属リチウムと硫化水素や硫黄蒸気とを常圧や加圧下で加熱し直接反応させる。

【0005】 なお、硫化水素は400℃から分解が始まり、1700℃で完全に分解する。従って、乾式での加熱反応の場合には、硫化水素はほとんどが単体硫黄として反応していると推測される。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 (1) の硫酸リチウムを蔗糖、澱粉などの有機物で加熱還元する反応は、固体反応が主反応であると推定されることから、硫酸リチウムと蔗糖、澱粉などの有機物を均一に混合することが通常行われるが、加熱により蔗糖、澱粉などの有機物が分解する過程で液体が生成し、それに硫酸リチウムが部分的に溶解し、有機物が分解して生成する炭素と硫酸リチウムが分離、偏在する結果、硫酸リチウムの還元が完全に行われなかったり、あるいは還元を完全に行うために有機物が過剰に添加されるため遊離炭素が残ってしまうという欠点がある。

【0007】 (2) の不活性ガス雰囲気あるいは真空下で硫酸リチウムをカーボンブラックや黒鉛粉末で加熱還元する反応も固体反応が主反応であると推定されるから、硫酸リチウムとカーボンブラックや黒鉛粉末を均一に混合、分散させることがこの反応の成否を左右する。しかし、硫酸リチウムは水溶性でかつ親水性であり、一

方カーボンブラックや黒鉛粉末あるいは有機物の加熱分解で生成する炭素は親油性であることから、両者を均一に混合、分散させることは困難である。従って、この反応でも硫酸リチウムの還元が不十分であったり、遊離炭素が残存するという欠点がある。

【0008】 (3) の硫化水素リチウムエタノール化物を水素気流中で加熱分解する方法では、純度の高い硫化リチウムを得ることができるが、硫化水素リチウムエタノール化物の製造方法およびその原料価格から硫化水素リチウムエタノール化物自体の価格が高価となるので製造コストが嵩む。また、加熱分解で生じるエタノールの処理が必要であるという短所がある。

【0009】 (4) の金属リチウムと硫化水素や硫黄蒸気とを常圧や加圧下で加熱し直接反応させる方法では、金属リチウムと硫化水素や硫黄蒸気との反応を高温で行うと、反応が激しすぎて制御できず、著しいときには爆発に近い現象を引き起こす。他方、低温で反応させると極端に反応速度が遅かったり、金属リチウム表面のみかその近傍しか反応しないという問題がある。金属リチウムを延伸して箔状にし表面積を大きく、厚さを薄くすることで硫化水素や硫黄蒸気との間の反応を促進し、金属リチウムを100%反応させる方法も提案されているが、金属リチウムを酸化させずに箔状にするコストは甚大である。

【0010】 本発明は、反応の制御が容易で作業性を改善でき、かつ合成中に水酸化リチウムと硫化リチウムによる反応容器への侵食を防止することにより、硫化リチウムが不純物に汚染されるのを阻止し、純度低下を回避して高純度の硫化リチウムを製造することのできる硫化リチウムの製造方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明の硫化リチウムの製造方法では、水酸化リチウムとガス状硫黄源との反応によって硫化リチウムを合成するとき、水酸化リチウムを粒子の直径が0.1mmから1.5mmの粉体とし、反応時の加熱温度を130℃以上、445℃以下とすることにより、上記課題を解決している。

【0012】 反応時の温度が130℃以上、445℃以下という低温であるので、合成中に水酸化リチウムと硫化リチウムが反応容器を侵食せず、また炭素などの還元剤を添加しないので、炭素の未反応部分が残留することなく、高純度の硫化リチウムを製造することができる。しかも、反応時の加熱温度が低温であるので、エネルギーが節約される。

【0013】 この方法によれば、硫化リチウムは粉状で生成され、生成する硫化リチウムが原料の水酸化リチウムの形状をそのまま継承して反応容器から取り出せるので、作業性が改善される。

【0014】 ガス状硫黄源には硫化水素を用いると取扱が簡便である。また、ガス状硫黄源に水素を含む硫黄蒸

気を用いると、リサイクル使用に好適である。

【0015】

【発明の実施の形態】この硫化リチウムの製造方法では、水酸化リチウムとガス状硫黄源との反応によって硫化リチウムを合成するとき、水酸化リチウムを粒子の直径が0.1mmから1.5mmの粉体とし、反応時の加熱温度を130°C以上、445°C以下とする。

【0016】反応時の温度が130°C未満では、原料の水酸化リチウムの加熱脱水が不十分であったり、あるいは長時間を必要としたり、さらには水酸化リチウムとガス状硫黄源との反応速度が極めて遅いといった欠点がある。

【0017】一方反応時の温度が445°Cを超えると、水酸化リチウムの溶融が始まり、その結果粉状の水酸化リチウム相互間で融着が起こって塊状になり、反応が完結しにくくなることから高純度の硫化リチウムが得られなかったり、反応時間が異常に長くなったり、あるいは反応を完結させるために更に加熱温度を高くするという悪循環に陥る。

【0018】よって、水酸化リチウムとガス状硫黄源との間の反応時の加熱温度を130°C以上、445°C以下の低温域としている。この反応温度は300°C以上、400°C以下がより好ましい。

【0019】水酸化リチウムとガス状硫黄源との反応は、固気反応である。固気反応を促進する有効な手段としては、反応温度を高くする、気体の圧力を高くする、固体の表面積を大きくする、反応生成物を系外に除去する等がある。これらの手段のなかで、固体の表面積を大きくするには粒子径を小さくし、固気反応で反応生成物を系外に除去するにはガスで同伴除去することが有効である。

【0020】水酸化リチウムとガス状硫黄源との固気反応により生成する水はガス状の硫黄により同伴除去されるが、ガス状硫黄の流量が多いときには、水酸化リチウムの粒子の直径が小さいとその粒子も水と共に随伴し、ロスになるばかりでなく、排ガス処理を困難にする。故に、水酸化リチウムの粒子の最小直径は、ガス状硫黄が所定流量のとき飛散しない大きさでなければならない。

【0021】また、固気反応では均一に反応することが重要である。均一反応にする方法としては、流動層、攪拌や気流反応があげられる。攪拌には機械と気体による方法がある。気流反応には大量のガスを必要とするので本発明には適していない。流動層と攪拌反応では粒子が細かいと流動も攪拌もし易いが、また流体に随伴、飛散し易くなる。反対に、大粒子になると流動開始速度が大きく必然的にガス流量が多くなったり、あるいは攪拌しにくくなる。

【0022】よって、水酸化リチウムは、粒子の直径を

0.1mmから1.5mmの粉体としている。この粒子の直径は0.7mmから1.2mmがより好ましい。水酸化リチウムは、無水塩でも一水塩でもどちらでもよい。その時々への入手の容易さ、価格及び純度等により適宜選択できる。水酸化リチウムの無水塩でも少量の結晶水や付着水が含有されているのが常であることから、水酸化リチウムとガス状の硫黄源との反応に先立って結晶水の脱水及び付着水の乾燥を行わなくてはならない。この操作を省略すると、水酸化リチウムが塊状化して反応が完全に進行しなかったり、水硫化物が生成したりして硫化リチウムの製造が阻害される。

【0023】含水塩の脱水は、緩速加熱により脱水で生成する水蒸気量を制御しつつ、それらを同伴、除去するのに十分な量のガス、例えば水素、窒素やアルゴンガスを流しながら行う必要がある。急速加熱は脱水により発生する水蒸気が多くなり、その除去が困難になることから水酸化リチウムが融着、凝集して塊状になりやすいので好ましくない。脱水や乾燥の終点は、ガスの露点を計測することにより簡単に行うことができる。

【0024】含水塩の脱水と付着水の乾燥を真空中で五酸化リンなどの脱水剤により行う方法もあるが、その速度から実用的ではない。ガス状硫黄源には硫化水素や硫黄蒸気と水素の混合ガスなどがある。取扱の簡便さからは硫化水素が適し、ガス状硫黄のリサイクル使用には硫黄蒸気と水素の混合ガスが適しているので、プラントの立地、ガスの処理対策、入手の容易さ等から使用硫黄源が決定される。

【0025】

【実施例】

【実施例1】内径15mm、長さ200mmの硬質ガラス管の中央部に直径0.5mmの孔を多数あけたステンレス製の多孔板を取り付けた流動反応層に、粒子径が0.7mmから1.2mmの範囲に分級した表1に示す各重量(9g、14g、及び19g)の水酸化リチウム一水塩を装填し、流動反応層下部からアルゴンガスを1000ml/min導入しつつ、外部加熱により30分で250°Cまで昇温させた後、その温度を30分間保持して水酸化リチウム一水塩の付着水と結晶水を除去した。排ガスの露点が-30°Cになったのを確認後、アルゴンガスから硫化水素に切換えて表1に示す流量(250ml/min、500ml/min、1250ml/min)の硫化水素ガスを所定時間導入して反応を行った。

【0026】反応生成物は、いずれも薄黄色味を帯びた白色粉末であった。それぞれの硫化リチウムの生成率を表1に示す。

【0027】

【表1】

硫化水素量 ml/min	反応時間 min	水酸化リチウム—水塩装填量 g	反応生成物中の硫化リチウム 含有量 %
250	60	9	68
250	60	14	52
250	60	19	23
500	30	9	88
500	30	14	71
500	30	19	59
1250	12	9	100
1250	12	14	94
1250	12	19	89

水酸化リチウムに対する硫化水素の比率が大きい程、反応率が高かった。X線回折の結果、いずれの反応物からも硫化リチウムと水酸化リチウムのみが検出された。

【0028】〔実施例2〕実施例1と同様の装置、原料を使用し、原料19gを装填してアルゴンガスの代わりに窒素ガスを1500ml/min導入し、加熱温度を300°Cとした。硫化水素量は1250ml/min 反応時間は12分とし、それ以外は実施例1と同様に操作した。

【0029】反応生成物は、薄黄色味を帯びた白色粉末であり、硫化リチウム100%であった。

【0030】〔実施例3〕実施例1と同様の装置、原料を使用し、原料19gを装填してアルゴンガスの代わりに窒素ガスを1500ml/min導入し、40分で加熱温度を400°Cとし、その温度を30分間保持した後、400°Cに加熱された熔融硫黄上に750ml/minの水素ガスを流して発生させた水素とガス状硫黄の混合ガスに切替えた。反応時間は12分とし、硫化水素を使用しない以外は実施例1と同様に操作した。

【0031】反応生成物は、薄黄色味を帯びた白色粉末であり、硫化リチウム100%であった。

【0032】〔比較例1〕実施例1と同様の装置、原料を使用し、原料9gを装填し100°Cまで10分で加熱し30分間保持して原料の結晶水を脱水させる操作を

した後、アルゴンを硫化水素に切替えた。硫化水素量は250ml/min、反応時間は12分間とし、以外は実施例1と同様に操作した。

【0033】反応生成物は、白色味を帯びた粉末であり、水酸化リチウム、無水水酸化リチウム、及び水酸化リチウム—水塩が検出され、硫化リチウムは検出されなかった。

【0034】〔比較例2〕実施例1と同様の装置、原料を使用し、原料9gを装填し450°Cまで45分で加熱し30分間保持して原料の結晶水を脱水させる操作をした後、アルゴンを硫化水素に切替えた。硫化水素を1250ml/minで12分間反応させ、それ以外は実施例1と同様に操作した。

【0035】反応生成物は、部分的に気孔があり、薄黄色味を帯びた円柱状の塊であり、その内部は白色であった。反応生成物の表層は硫化リチウムであったが、内部は水酸化リチウムと水酸化リチウムの混合物で水酸化リチウムの生成率は約40%であった。

【0036】〔比較例3〕原料である水酸化リチウム—水塩の粒子直径が0.05mmの微粉を使用し、それ以外は実施例2と同様の装置で同様の操作を行った。

【0037】反応生成物は、薄黄色味を帯びた白色の微粉末で、硫化リチウム100%であった。しかし、反応生成物の量は、実施例2の半分以下であった。

【比較例4】原料である水酸化リチウム—水塩の粒子直径が2.0mmの粗粉を使用し、それ以外は実施例2と同様の装置で同様の操作を行った。

【0038】反応生成物は、部分的に気孔があり、薄黄色味を帯びた円柱状の塊であり、その内部は白色であった。反応生成物の表層は硫化リチウムであったが、内部は水硫化リチウムと水酸化リチウムの混合物で水硫化リチウムの生成率は約60%であった。

【0039】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の硫化リチ

ウムの製造方法によれば、安価なリチウム原料である水酸化リチウムの粒子径を0.1mmから1.5mmに選択し、130°Cから445°Cの低い反応温度でガス状硫黄源と固気反応を行うので、反応の制御が容易で作業性を改善でき、かつ合成中の反応容器への侵食を防止して、高純度の硫化リチウムを低コストで製造することができる。

【0040】ガス状硫黄源には硫化水素を用いると取扱が簡便であり、またガス状硫黄源に水素を含む硫黄蒸気を用いるとリサイクル使用に好適である。